

滇姜花的倍半萜成分*

赵庆¹ 郝小江²⁺ 陈耀祖¹ 邹澄²

(¹ 兰州大学化学系, 兰州 730000)

(² 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

摘要 从滇姜花 (*Hedychium yunnanense*) 根的乙醇提取物中分离到 5 个倍半萜, 分别是: 柳杉醇 (1), α -桉醇 (2), β -桉醇 (3), β -榄醇 (4) 和 4-O-乙基-柳杉醇 (5)。其结构由光谱方法推定, 其中 (5) 为新化合物。

关键词 滇姜花, 倍半萜, 4-O-乙基柳杉醇

SESQUITERPENOIDS FROM HEDYCHIMUM YUNNANENSE

ZHAO Qing¹, HAO Xiao-Jiang²⁺, CHEN Yao-Zu¹, ZOU Cheng²

(¹ Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(² Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract Five sesquiterpenoids were isolated from the rhizomes of *Hedychium yunnanense* Gagnep, namely, cryptomeridiol (1), α -eudesmol (2), β -eudesmol (3), β -elemol (4) and 4-O-ethyl-cryptomeridiol (5). (5) is a new compound, whose structure was determined by means of spectroscopic analysis.

Key words *Hedychium yunnanense*, sesquiterpenoids, 4-O-ethyl-cryptomeridiol

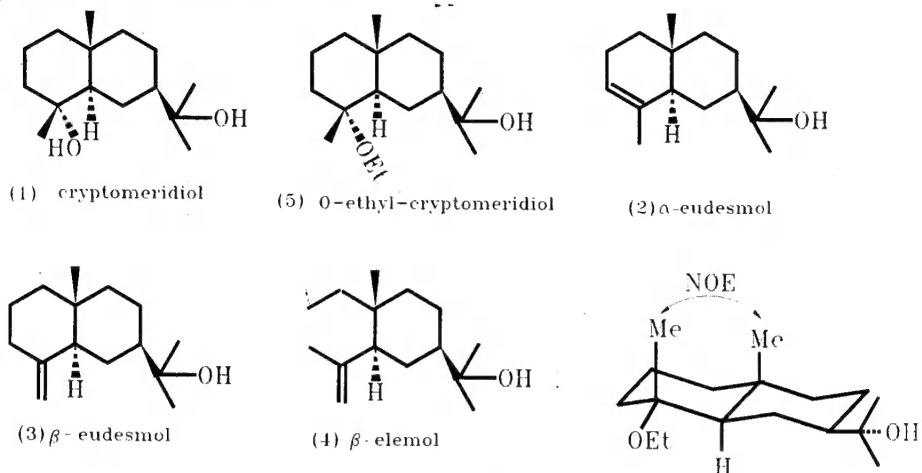
滇姜花 (*Hedychium yunnanense* Gagnep) 系姜科植物, 仅在云南省有分布, 其化学成分及药理活性尚未见报道。我们采用硅胶 G 柱、RP-18 反相柱及 AgNO₃-硅胶 G 柱, 从其根的乙醇提取物中分离到 5 个倍半萜: 柳杉醇、 α -桉醇、 β -桉醇、 β -榄醇和新化合物 4-O-乙基-柳杉醇。榄烷型倍半萜 (4) 为首次从该属植物中分离得到。此外还得到 β -谷甾醇。本文介绍这 6 个化合物的分离与结构解析。

化合物 (1)、(2)、(3)、(4) 的结构分别鉴定为: 柳杉醇^[1,2], α -桉醇^[3,4], β -桉醇^[3,4], β -榄醇^[5,6], 其光谱数据及物理常数, 分别与上述相应化合物的文献值一致。

化合物 (5): 无色油状物, MS 给出分子量 268, 再结合 ¹H NMR、¹³C NMR 和 DEPT 推出分子式为 C₁₇H₃₂O₂。IR 示有羟基 (3400) 存在, 无烯烃或羰基吸收。¹H NMR 中有 4 个甲基单峰 [δ 1.15, 1.14, 1.01, 0.84 (each 3H, s)], 一组多重峰 [δ 3.30 ppm (2H, m)]。 δ 1.07 ppm 处有一组三重峰 (3H, J=7Hz)。MS 中的 m/e 59 峰, ¹H NMR 的 δ 1.15, 1.14 以及 ¹³C NMR 中的 δ 72.9 (季碳), 27.0 和 27.1 (CH₃) 讯号均表明 (5) 具有 CMe₂OH 基团。¹³C NMR 表明 (5) 的结构与柳杉醇 (1) 极为相

* 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室资助项目, + 通讯联系人

似, (5) 比 (1) 多了 1 个 CH_2 和 1 个 CH_3 。 (5) 应是柳杉醇的乙醚。 ^1H NMR 中 $\delta 1.07$ 与 $\delta 3.30\text{ppm}$ 的讯号也说明有乙氧基存在。 氢谱中 4 个甲基峰均呈单峰, 说明 C-4 与 C-11 具有含氧取代。 由于 MS 中出现很强的 m/e 59 峰, 所以 C-11 位应有羟基取代, 因此乙氧基只能在 C-4 位上。 (5) 的碳谱与 (1) 相比, C-4 的化学位移向低场位移 4 ppm, 这显然是乙氧基的取代所致。 在 NOESY 谱中, Me-14 (0.84) 和 Me-15 (1.01) 出现相关峰, 故 C-4 甲基应处于 β 位, 而乙氧基处于 α 位。 (5) 的结构推定为 4-O-乙氧基-柳杉醇 (4-O-ethyl-cryptomeridiol)。 (6) 的 IR 谱、TLC 及熔点与 β -谷甾醇标准品一致, 混合熔点不下降, 表明为 β -谷甾醇。



实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定, 温度计未校正; 红外光谱用 Perkin-Elmer 577 型红外光谱仪测定 (KBr 压片); 质谱用 Finnigan-4510 质谱仪测定, EI 源, 70eV; 核磁共振用 Bruker Am-400 超导核磁共振仪测定, CDCl_3 作溶剂。旋光用 WAG-6 型自动旋光仪测定。层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产。 AgNO_3 -硅胶 G 板及柱层析硅胶分别制作如下: 将硅胶 G 板用 1% 的硝酸银溶液浸湿, 用电吹风烘干后即可使用; 将硝酸银与硅胶 G 按 1:10 混合, 用水浸湿, 在烘箱内 100°C 下烘干。

滇姜花的根采于昆明官渡区, 干重 2.7 kg。用 95% 乙醇提取 3 次, 合并浓缩和棕色浸膏 170.4 g, 取 30.4 g 浸膏, 经硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱。5:1 洗脱部分再经硅胶 H 柱层析、石油醚-乙酸乙酯 (5:1) 洗脱, 硅胶 H 柱层析、氯仿-乙酸乙酯 (8:1) 洗脱, 得到无色油状物 (5) 32mg。10:1 洗脱部分经苯结晶得 β -谷甾醇 (6) 108mg。1:1 洗脱部分经快速硅胶 H 柱层析、氯仿-乙酸乙酯 (6:4) 洗脱, 再经苯重结晶得到白色粉末 (1) 1.00g。

另取浸膏 140g 依次用石油醚和苯溶解, 两溶解物合并浓缩得 107 g 棕色油。棕色油与 200g, 200—300 目粗硅胶拌合后用石油醚洗脱得到 55.6g 油状物。油状物经 200—300 目硅胶柱层析, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 在 10:1 洗脱部分得到 12.6g 蜡状物。取 1.0g 蜡状物经 RP-18 反相层析, 甲醇-水 (4:1) 洗脱, RP-18 反相板检测, 得到白色固体。白色固体再经硅胶 G 柱层析、苯洗脱, 得到针状结晶 (4) 137mg。另取 0.60g 上述蜡状物, 经 AgNO_3 -硅胶 G (1:10) 柱层析, 石油醚-氯仿 (1:1) 洗脱部分得到 (2) 111mg, 氯仿-乙酸乙酯 (10:1) 洗脱部分得到 (3) 90mg。

柳杉醇 (1) 针状结晶, (升华)。mp $135.5-136^\circ\text{C}$ $[\alpha]_D^{20} = -25.00^\circ$ (CHCl_3 , $c=0.52$)。 $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3360 (羟基), 2960, 2920, 1380, 1120, 915。MS m/z (%): 240(M^+ , 7), 164(27), 149(50), 109(21), 81(18), 71(31), 59(100), 43(89), 41(32)。 ^1H NMR (δ , ppm): 1.17, 1.17, 0.81, 1.08(each 3H, s,

H-12,13,14 and 15, respectively). ^{13}C NMR(δ , ppm):41.1(C-1), 20.1(C-2), 43.4(C-3), 72.2(C-4), 54.8(C-5), 21.5(C-6), 49.9(C-7), 22.5(C-8), 44.6(C-9), 34.5(C-10), 72.8(C-11), 27.3(C-12), 27.0(C-13),18.6(C-14),22.6(C-15).

α -桉醇 (2) 针状结晶, (Petroleum ether) . mp 71—73 $^{\circ}\text{C}$. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3280, 2960, 2900, 1440, 910. ^1H NMR (δ , ppm): 5.29(1H, s, H-3), 1.59(3H, s, H-15), 1.18, 1.19(3H, each, s, C-11 Me), 0.74(3H, s, H-14), ^{13}C NMR(δ , ppm): 37.9(C-1) 23.0(C-2), 121.0(C-3), 135.5(C-4), 46.7(C-5), 24.4(C-6), 50.0(C-7), 22.4(C-8), 40.2(C-9), 32.2(C-10), 73.0(C-11), 26.8(C-12), 27.6(C-13), 15.6(C-14), 21.1(aC-15).

β -桉醇 (3) 针状结晶, (Petroleum ether) . mp 78—79.5 $^{\circ}\text{C}$. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} :3270, 3060, 2960, 2920, 2830, 1635, 1370, 1180, 1130, 950, 880. ^1H NMR (δ , ppm): 4.42(1H, d, $J=1.4$ Hz, H-15), 4.69(1H, d, $J=1.5$ Hz H-15), 1.17,(6H, s, H-12 and H-13), 0.67(3H, s); ^{13}C NMR(δ , ppm): 41.9(C-1) 23.5(C-2), 36.9(C-3), 151.1(C-4), 49.5(C-5), 25.0(C-6), 49.8(C-7), 22.4(C-8), 41.2(C-9), 35.9(C-10), 72.8(C-11), 27.2(C-12), 27.2(C-13), 16.3(C-14), 105.3(C-15).

β -榄醇 (4) 针状结晶, mp 49—50.5 $^{\circ}\text{C}$. $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3310, 3060, 2960, 2920, 1630, 1365, 950. ^1H NMR (δ , ppm): 0.94(3H, s, H-14), 1.16(6H, s, H-12 and 13), 1.67,(3H, s, H-3), 1.92(1H, dd, H-5),4.55, 4.78(1H, each, s, H-15), 4.48—4.88(2H, m, H-2), 5.76(1H dd, $J=17.8$, 10.5Hz, H-1), ^{13}C NMR(δ , ppm): 150.2(C-1) 112.0(C-2), 24.7(C-3), 14.8(C-4), 52.7(C-5), 28.5(C-6), 49.3(C-7), 22.5(C-8), 39.8(C-9), 39.6(C-10), 72.6(C-11), 27.1(C-12), 27.1(C-13), 16.6(C-14), 109.8(C-15).

4-O-乙基-柳杉醇 (5) 无色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}=-30.36^{\circ}$ (CHCl_3 , $c=1.4$) . $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} :3400 (羟基), 2920, 2960, 1450, 1375, 1065. MS m/z (%) :268(M^+ ,1), 204(30), 99(73), 86(33), 71(40), 59(100), 55(19), 43(84), 41(23). ^1H NMR (δ ,ppm):1.15, 1.14, 0.84, 1.01(3H each, s, H-12,13,14 and 15, respectively), 3.30(2H, m, CH_2), 1.07(3H, t, $J=7\text{Hz}$); ^{13}C NMR(δ , ppm):37.2(C-1), 19.8(C-2), 41.1(C-3), 76.1(C-4), 51.0(C-5), 21.5(C-6), 49.9(C-7), 22.5(C-8), 45.1(C-9), 34.4(C-10), 72.9(C-11), 27.1(C-12), 27.0(C-13),16.3(C-14),19.5(C-15), 54.8(CH_2), 19.2(CH_3).

β -谷甾醇 (6) 白色片状结晶, mp 138—139 $^{\circ}\text{C}$. 与标准品混合溶点: 139—140 $^{\circ}\text{C}$, $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} :3410, 2930, 1460, 1380, 1060, 960.

致谢 本所民族植物室童绍全副研究员鉴定原植物, 植物化学开放研究实验室仪器分析组测定所有光谱。

参 考 文 献

- [1] Frederick E. Evans, Dwight W. Miller, Thomas Cairns *et al.* Structure analysis of proximadiol (cryptomeridiol) by ^{13}C NMR spectroscopy. *Phytochemistry*, 1982, **21**: 937.
- [2] Irwin M, Geissman A. Sesquiterpene alcohols from *Asartemisia pygmaea*. *Phytochemistry*, 1973, **12**: 849.
- [3] Martin A Schwartz, Willbrand Ann M. Syntheses of (+)-2-and (+)- β -eudesmol and their ddiastereomers by intramolecular nitrone-olefin cycloaddition. *J Org Chem*, 1985, **50**: 1359.
- [4] Mcquillin F J, Parrack J D. The isomeric eudesmols and their association with carisone in *Eucalyptus macarthurii*. *J Chem Soc*, 1956, 2973.
- [5] Baldwin S W, Martin G F, Nunn D S. Total synthesis of (+)-elemol by photoannulation. *J Org Chem*, 1985, **50**: 5720.
- [6] James P Kutney, Ashok K Singh. The chemistry of thujone. VII. Thyjone as a chiral synthon for the preparation of sesquiterpense. *Can J Chem*, 1983, **61**: 1111.